



Alt
#13

TRANSLATION OF PARTICULARS OF JAPANESE UNEXAMINED PATENT
PUBLICATION (KOKAI) NO. 62-297214

Title of the Invention: Production of Raw Material Powder
for Electric Ceramics

Publication Date: December 24, 1987

Patent Application Number: 62-138042 .

Filing Date: June 1, 1987

Priority Date: June 16, 1986

Applicant: Corning Glass Works

This application corresponds to USP 4,764,493. Instead
of a translation of this application, we enclose USP '493,
since its contents are substantially the same as this
application.

RECEIVED
NOV 20 2002
TC 1100 MAIL ROOM

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-297214

⑬ Int.Cl.⁴
C 01 G 23/00識別記号 庁内整理番号
C-7202-4G

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月24日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 チタン酸バリウムの微細粉末とその製造方法

⑯ 特 願 昭62-138042

⑰ 出 願 昭62(1987)6月1日

優先権主張 ⑱ 1986年6月16日 ⑲ 米国(US) ⑳ 874460

㉑ 発 明 者 エドワード リレイ アメリカ合衆国 ニューヨーク州 イサカ カスカデイル
パーク 108㉒ 発 明 者 ラジャ ラオ ウシリ アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ベインテッド ポスト
カ ウェスト ヒル テラス 101㉓ 出 願 人 コーニング グラス アメリカ合衆国 ニューヨーク州 コーニング (番地な
ワークス し)

㉔ 代 理 人 弁理士 柳田 征史 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

チタン酸バリウムの微細粉末とその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 煅焼前に 0.99 ~ 1.02 の Ba / Ti モル比および少なくとも 5.7 g / cc の密度を有し、0.09 ~ 0.2ミクロンの平均主粒径と30%の幾何平均偏差を有するチタン酸バリウムの微細粉末。

(2) 表面積が 6 ~ 15 m² / g である特許請求の範囲第1項記載の粉末。

(3) チタン酸バリウムが 5.80 ~ 5.85 g / cc の密度と 1.0 ~ 1.01 の Ba / Ti モル比を有する特許請求の範囲第1項記載の粉末。

(4) 平均粒径が 0.1ミクロンであり、表面積が 12 m² / g である特許請求の範囲第3項記載の粉末。

(5) 30モル%までの Sr O でドーブした特許請求の範囲第1項記載の粉末。

(6) 水酸化バリウムと 0.1ミクロン以下の粒径を有するチタニアとを反応させ、この反応をプロトン性溶媒中で少なくとも 100℃ の温度で少なくとも

48時間行って、少なくとも 5.7 g / cc の密度を有するチタン酸バリウムを生成する工程を含むチタン酸バリウム粉末の製造方法。

(7) プロトン性溶媒が水であり、反応温度が 100 ~ 125℃ である特許請求の範囲第6項記載の方法。

(8) チタニアが少なくとも75重量%のアナターゼチタニアである特許請求の範囲第7項記載の方法。

(9) 水酸化バリウムとチタンアルコキシドをプロトン性溶媒中でアルコキシドに相当するアルコールの通常の沸とう温度付近の温度で少なくとも 240 時間反応させ、少なくとも 5.7 g / cc の密度を有する Ba Ti O₃ を生成する工程を含むチタン酸バリウム粉末の製造方法。

(10) プロトン性溶媒が水またはイソプロピルアルコールであり、アルコキシドがチタンイソプロポキシドまたはチタンエトキシドである特許請求の範囲第9項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はチタン酸バリウム (BaTiO_3) 粉末に関するものであり、特に、高い密度と純度、粒径の均一性を有し、理論量が制御されたチタン酸バリウム粉末に関するものである。また本発明は水酸化バリウムとチタニアまたはチタンアルコキシドをプロトン性溶媒中で反応させてチタン酸バリウム粉末を製造する方法に関するものである。

(従来の技術と問題点)

細かく粉砕したチタン酸バリウム粉末は誘電化合物の製造に有用である。特に、多くの誘電化合物は、焼結するとき、堅い耐久性絶縁素子を形成するこのような材料から調製される。特にこのために、約1000オングストローム (0.1ミクロン) の比較的均一な粒径の粒状のチタン酸バリウムが有用である。また、材料が高純度、高密度および緻密に調整された酸化物組成物であることが好ましい。特に粒径や密度に関し、これらの性質を有するチタン酸バリウムは、低温で焼結する傾向が

し、割れの可能性が大きくなる。粉末を焼結工程前に収縮強化するため、初期製造後 (またはその間) に煅焼することができるが、煅焼に必要な時間とエネルギーを追加すると、製造コストが高くなる。さらに、粉末の煅焼は約1ミクロンまたはそれ以上の大きい単位で一次粒子の凝集の原因となる。これらの凝集物を小さく粉砕できるが、粉砕された粒子は形状が不規則の場合が多い。このような不規則の形状の粒子は、グリーン状態で充填または圧縮すると大きい空隙を残す傾向があり、最終セラミック体の強度を弱め、誘電破壊の傾向を増加し、キャパシタンスを減らす。

前記の望ましい性質を有するチタン酸バリウムと他の結晶性マルチ酸化物は入手が難しかった。例えばチタン酸バリウムは、11~14のpHにてKOH溶液中でチタンイソプロポキシドと水酸化バリウムを反応させて調製した。(S. S. Flasche n. J. Amer. Chem. Soc., 77: 6194 (1955).) しかし、この引例は生成物の理論量 (すなわち、正確な BaO/TiO_2 比) または生成物の純度を、

あり、低温でのセラミック製品の製造において時間とエネルギーを節約し、積層コンデンサの特別な場合には、層の単位厚さ当たりの強度を大きくして絶縁破壊に耐える耐性を増す。粒径の均一性は、粒径分布が狭くないときコンデンサの層を焼結する間に生じる局所的なきわ立った粒成長を防ぐためにも望ましい。その結果成長できる不定型の大きい粒子は、強度や誘電特性に悪影響を与える偏の原因となる。

理論上の密度に近い予備煅焼密度を有するチタン酸バリウム粒子を製造することが、製造コストおよび製品の品質の面からも望ましい。セラミック製品の製造において、通常酸化物粉末は希望する形状、いわゆる「グリーン」形状に成形または圧縮され、あるいはテープ製造され、次に高温焼結して、粉末を凝集性の強力な物体に融着する。これまで密度が約 5.5 g/cc またはこれ以下のチタン酸バリウム粉末は化学的プロセスで製造された。このような低密度の粒子を一定形状に圧縮し焼結する場合、材料が過剰に収縮し、強度を減ら

KOHをうまく除去できたかどうかの点について明らかにしていない。チタンアルコキシドと水酸化バリウムを用いる他の方法では、希望する一単位の値に近い BaO/TiO_2 モル比を制御することが難しかった。(例えば、K. Kiss らの J. Amer. Cer. Soc., 49巻 (6), 291~302 (1966) を参照。)

また、 BaTiO_3 をバリウムとチタンのアルコキシドを反応させて生成しているが、この方法は、結晶構造中に不純物として BaCO_3 を生成する。(K. S. Mazdiyashi らの J. Amer. Cer. Soc., 52巻 (10), (1969).) アルコキシドを使用すると、極微細な結晶形状の BaTiO_3 が生成することが判った。(K. S. Mazdiyashi らの J. Amer. Cer. Soc., 55 (12), 633 (1972).) しかし、この方法に必要なバリウム金属自身からのバリウムアルコキシドの生成は、高価でありまた困難である。チタン酸バリウムを生成するための他の方法では、 BaCO_3 と TiO_2 を固体状態で煅焼し、そのまま BaTiO_3

を生成する。しかし、この方法は結晶構造の中に不純物が残り、この方法で生成する BaTiO_3 。

高純度であるが、粒径自身は粗く望ましくない。さらに、高温の煅焼工程を使用すると、それ自体が先に述べたように望ましくない。

これらの方法はいずれも、煅焼工程または他の高温処理なしで高密度の次微子の粒子を生成しない。従って、密度および粒径を含めて、誘電成分のような高品質のセラミック材料の製造に必要な化学純度と物理的形態を有する経済的なチタン酸バリウムを製造する必要がある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、 Ba/Ti モル比が $0.99 \sim 1.02$ で密度が少なくとも 5.7g/cc の微細粉末のチタン酸バリウムを提供する。粒子は約 $0.09 \sim 0.2$ ミクロンの平均主粒径と、30%の幾学的標準偏差を有する。また本発明はチタン酸バリウム粉末を製造する2種の方法を提供する。第一の方法では、水酸化バリウムは、少なくとも約 0.1 ミクロン以下の粒径のチタニアと、プロトン性溶媒中、少な

くとも 100°C の温度で少なくとも48時間反応させる。本発明の第二の方法では、水酸化バリウムをチタンアルコキシドと、プロトン性溶媒中、アルコキシドに相当するアルキルアルコールの通常の沸点付近の温度で、少なくとも240時間反応させる。第2の方法の好適例は、チタンイソプロポキシドを用いて、約 62°C の温度で約2週間反応させる。

本発明の方法は、さらに緻密化を行うように粉末を煅焼する必要がなく、高密度のチタン酸バリウム粉末を生成する。この粉末は実質的に球状で、小さい粒径に切断され、優れた充填性、圧縮性、または、硬い耐久性のセラミック製品、特にコンデンサの製造において最終の成形/焼結工程のためのテープ鑄造性を与える。

本発明によれば、優れた密度、粒径特性、純度および組成のチタン酸バリウム粉末は、二酸化チタン(チタニア)またはチタンアルコキシドを、水酸化バリウムとプロトン性溶媒中で反応させて提供される。ここに記載したような反応条件で行

われる本発明方法は、過度に粒子が成長することなく、すなわち、約 0.2 ミクロン以上の大きさになることなく、高密度に達するチタン酸バリウムの一次粒子を提供する。

本発明の第1の方法の例では、チタニアを直接水酸化バリウムと、少なくとも約 100°C の温度で少なくとも約48時間反応させる。チタニアは、約 0.1 ミクロン以下、好ましくは約 500 オングストローム(A)以下のアナターゼ TiO_2 が好ましい。一般にアナターゼチタニアはルチル形よりも早く反応する。アナターゼとルチルの混合物であるチタニアを使用できるが、アナターゼが優勢な(すなわち少なくとも約75%)の混合物が好ましい。約 0.1 ミクロン以下の粒径をもつチタニア反応体を使用することが好ましく、その理由はこのような性質のチタニアが粗い粉末よりも早く反応するからである。特に好ましいチタニア物質はドグッサ社のP-25 TiO_2 であり、これは TiO_2 を火炎燃焼して調製した粒径が約 300\AA 以下のチタニアすすである。

チタニアはプロトン性溶媒中で水酸化バリウムと一緒にして加熱する。プロトン性溶媒の適当な例としては、水または、イソプロピルアルコールまたはn-ブタノールのような有機アルコールである。好ましい溶媒は水である。反応は 100°C またはこれ以上の温度で行い、一般に自己加圧下に閉鎖反応器中で行うが、溶媒が水または高沸点アルコールの場合は、常圧で反応混合物の露点温度で行うことができる。好ましくは、 $100 \sim 125^\circ\text{C}$ の反応温度を使用する。水酸化バリウムは BaCO_3 が生成しないように雰囲気中の CO_2 に触れないようにする必要があり、従って、反応を閉鎖系または不活性ガスのブランケットで行うことが好ましい。反応は少なくとも48時間、約400時間まで続ける。一般に、全体の反応速度は反応体の温度、濃度および正確な特徴のような因子、その他当業者が認識するような因子に依存する。いずれにしても、反応を少なくとも約48時間、少なくとも約 100°C の温度で進行させると、チタン酸バリウムの生成を完了させるだけでなく、生成した

チタン酸バリウム粉末において希望する密度のものが得られる。

本発明の第2の方法では、水酸化バリウムをチタンアルコキシドと、アルコキシドに相当するアルコールの通常の沸点（すなわち、常圧での沸点）付近の温度で少なくとも約240時間反応させる。使用できるチタンアルコキシドは、チタンまたは低級アルキル（すなわちC₁ - C₄アルキル）アルコールのエステルである。特定例はチタンイソプロポキシド（テトライソプロピルチタネート）およびチタンエトキシド（テトラエチルチタネート）であり、前者が好ましい。一般にアルコキシドを使用すると、反応混合物中に前述の範囲内の有効粒径を有するチタニアを与える。例えば、一般にチタンイソプロポキシドを溶媒に添加して自然に生成する加水分解したチタンイソプロポキシドの懸濁液中で、チタニア自体は粒径が約100Åまたはこれ以下の微細アモルファスである。

この反応を実施する際に、チタンアルコキシドを上述のようなプロトン性溶媒中で水酸化バリウ

ムと混合し、加熱する。チタンアルコキシドが溶媒に接触すると、迅速にチタニアとアルコールに分解する。反応は閉鎖系で行うことが好ましく、最も好ましくは、BaCO₃が生成しないように不活性気体のブランケットのもとに、アルコールの通常の沸点付近、好ましくは沸点の5～10℃内の温度で行う。反応は少なくとも約240時間、さらに好ましくは約336時間（2週間）行う。好ましい反応では、チタンアルコキシドはチタンイソプロポキシドであり、溶媒、最も好ましくは水に添加したとき、イソプロピルアルコールとチタニア反応物自身を分離する。反応はイソプロピルアルコールの沸点温度付近の約82℃で約2週間行う。

本発明の2つの反応系は微細チタン酸バリウム物質を与える。アルコキシドを使用するとチタニア自身を使用するよりも僅かに細かいチタン酸バリウム粒子を与えるが、チタニアはアルコキシドよりも均一な粒径を与える。全般的にチタニアすずの使用が好ましい。

2つの反応系ではチタンに対して過剰のモルのバリウムを維持する。好ましくは、チタン化合物に対して3%過剰のモルの水酸化バリウムを使用して反応を行う。10%まで、またはこれ以上過剰に用いることができるが、チタン化合物1モルにつき約1.1モル以上の水酸化バリウムを使用すると、反応完了時に粉末を洗浄し回収する間に、過剰の水酸化バリウムを除去することが難しい。反応混合物中の反応物の濃度は特に制限されないが、KOHのような他のpH調整剤を使用しなくとも、少なくとも約11のpHを維持するために十分な濃度にする必要がある。しかし、単に水酸化バリウム濃度によってpHを維持することが好ましい。

反応完了時には、得られた結晶性BaTiO₃は、反応媒体中で細粉分散または懸濁状である。粒子は濾過または遠心のような通常の方法で回収し、洗浄する。反応中と同様に、BaCO₃を生成しないように回収雰囲気からCO₂を追い出すことが好ましい。洗浄工程では過剰の未反応の粉末からの水酸化バリウムを除く必要があり、1重

量部の粉末に対して4重量部の水を用い、標準技術を使用することができる。一般に二回洗浄して十分に過剰の物質を除くことができる。イソプロピルアルコールを用いた追加の洗浄は、粉末生成物をセラミック製品の製造に将来使用する際に有機液体に分散させる予定になっている場合に行われる。

本発明方法によって生成したチタン酸バリウム粉末は、約0.09～0.1ミクロンの非凝集の主粒径を有する。さらに特に、平均（数）粒子直径は、約0.09～0.1ミクロンであり、30%の幾何標準偏差である。粉末粒径は、透過型電子顕微鏡で測定でき、粒径自身を粒子形態と凝集を観察できる。同じ粒径分布をもつ約0.2ミクロンまでの平均粒径は、反応混合物を予備成形したチタン酸バリウム粒子を用いて「播種」して得られる。予備成形製品は水酸化バリウムとチタン化合物の組合せに対して反応部位を与え、予備成形製品は新しい粉末粒子を実質的に排除するため広がる。

一般に、ここに記載した方法によって製造され

るような本発明のチタン酸バリウム粉末は、従来のチタン酸バリウム粉末では得られない物理的・化学的特性の組合せを有している。ここに特定した反応条件は、煅焼しなくても、密度が1立方センチメートルにつき少なくとも5.7グラム(g/cc)、好ましくは5.8~5.85 g/cc の粒状のチタン酸バリウム物質を与える。(ここで使用する「煅焼」は揮発物を殆ど除くために十分な高い温度で、物質が最初に元の多孔度と表面積を失い始める温度まで、物質を加熱することを意味する。チタン酸バリウムの場合、この多孔度と表面積を失い始める温度は約500℃である。)従って、本発明の粉末は直接セラミック製品の生成に使用され、「グリーン」状態に充填する前にセラミックを緻密にするために通常必要な高い温度での中間の煅焼工程を必要としない。本発明のチタン酸バリウムは、十分に緻密であり、煅焼を必要としないで、それ自身が優れたグリーン状態の充填密度を有する物質の粒子を与える。粒子物質の密度はピクノメーターで測定できる。

ム化合物を含有し、ストロンチウムはBa/Tiモル比の決定のためにバリウムに等しいとみなされる。

チタン酸バリウム粉末は、他の遷移金属または他のアルキルまたはアルカリ土類金属とドーブすることが最も好ましく、コンデンサに対し優れた誘電性を有する物質を生成する。チタニアすすから生成されるチタン酸バリウム粉末のドーピングは、反応混合物自身に1種またはそれ以上のドーバントを含ませて行われ、ドーバントは最終のチタン酸バリウム組成物中に混入することになる。例えば、前記第1の反応系において、水酸化ストロンチウムを、チタニアすすとの反応で若干の水酸化バリウムを置換して、Sr/BaTiO₃の固溶体が得られる。単相のドーブしたチタン酸バリウムは30モルパーセントまでのバリウム化合物がストロンチウム化合物と置換した場合でも生成できることが、X線回折によって測定された。

チタニアをチタンアルコキシドの形で反応系に混合すると、希望するドーバントの液体アルコキ

さらに本発明の粉末の特徴は、表面積が1グラムにつき約6~15平方メートル(cm^2/g)であり、約12 cm^2/g の表面積が約0.1ミクロンの平均粉末の大きさに対して代表的である。洗浄後、チタン酸バリウム物質は、Ba/Tiモル比が約0.99~1.02であり、好ましくは約1.0~1.01であり、BaCO₃と未反応TiO₂を殆ど含まず、含まれていても、それぞれ0.1モルパーセント以下であり、さらに通常は0.05モルパーセント以下である。また本発明方法によって生成されたチタン酸バリウムは特別な安定性を示す。すなわち、粉末を洗浄して、過剰の水酸化バリウムを除去しても、最終製品のBa/Tiモル比に悪影響を及ぼさず、粉末は繰り返し洗浄しても少なくとも約0.99の比を保持できる。バリウムを誘導する鉱石は通常不純物として少量のストロンチウムを含有するが、この不純物の存在はここから生成されるチタン酸バリウムの性質に影響しない。従って、ここに引用した水酸化バリウムまたはチタン酸バリウムは本来存在する少量の類似のストロンチウ

シドを反応混合物中の若干のチタンアンコキシドと置換してドーピングが行われる。この方法で添加できるドーバントは、例えばニオブ、ジルコニウム、および錫を含む。チタンアルコキシドとドーバント金属アルコキシドを一括に還流した後、反応混合物に添加する。還流はチタンとドーバントの二重酸化物を生成し、次に水酸化バリウムと合わせると均一なドーブしたチタン酸バリウムを生成する。単にチタンアルコキシドとドーバント金属アルコキシドを混合するだけでは十分でない。例えばチタンインプロボキシドとジルコニウムn-プロボキシドを単に一括に混合し、前記反応に従って水酸化バリウムと反応させても、得られる粉末はチタン酸バリウムとジルコニウム酸バリウムの物理的混合物である。しかし、チタンとジルコニウムのアルコキシドを一括に最初に還流すると、Zr/BaTiO₃の固溶体が生成し、X線回折によって確かめられる。

また先に用意したチタン酸バリウム粒子を表面ドーブすることもできる。例えば、イソプロピル

アルコール中のニオブエトキシドをチタン酸バリウム粉末と混合すると、スラリーを生成し、次に空気中の水分にさらして加水分解し、予備成形したチタン酸バリウム粒子上に酸化ニオブの表面コーティングを生成する。

固溶体中でバリウムまたはチタンを置換するドーパント物質は、前述のBa/Tiモル比を決定するため置換した原子に等しいと考えられる。

(実施例)

以下、本発明を実施例に基づき説明する。

実施例 1

次の比較反応では、使用した標準反応バッチは次の通りである。

TiO₂ (平均粒径 240Å)

85% アナターゼ / 15% ルチル

ドグッサ社) 20グラム

Ba(OH)₂ · 8H₂O

(フィッシャー・ケミカル社) 81グラム

蒸留水 115グラム

指示量の水酸化バリウムを直接複数個の 250cc

ポリエチレンびんで秤量し、次に迅速に各びんに 115cc の沸とうした湯 (溶解したCO₂を除くために沸とうさせた) を添加し、びんを密封した。水酸化バリウムが全部溶けるまでオープン中に 103℃ でびんを置き、す早くTiO₂を各びんに漏斗を通して添加した。びんを再び密封し、オープン中に 103℃ の反応温度で置いた。反応は各びんに対し各時間で行った。特定のびんに対して反応終了時に、びんをオープンから出し、7000rpm で 5 分間高速遠心分離し、デカントを行い、生成粉末を残した。次にびんを蒸留水で満たし (室温)、約 1 時間粉末をかきまぜて分散させ、未反応の水酸化バリウムを溶かした。再び、びんを 10 分間 7000rpm で遠心分離し、液体をデカントした。次に粉末を二回、同じ遠心分離 / デカント方法を用いてイソプロピルアルコールで洗浄し、次に粉末生成物を真空オープン中で 60℃ で乾燥させた。反応時間を関数とするチタン酸バリウム物質の性質を次表に示す。この表から、物質の密度、主粒径、および Ba / Ti モル比は、約 48 時間の最小反応

時間で本発明の標準に達したことが認められる。

	反応時間 (時)					
	3	5	10	24	48	336
密度 (g/cc)	5.5	5.52	5.63	-	5.71	5.83
主粒径 (ミクロン)	0.058a	0.052b	0.054	0.082	0.093	0.091
BET 表面積 (m ² /g)	22.2	18.2	16.5	14.5	12.0	12.0
Ba / Ti モル比 c	0.90	0.96	1.02	1.025	1.015	1.01
a 2 時間で測定						
b 4 時間で測定						
c ± 0.5% の正確度まで測定						

実施例 2

第 1 の 72cc 分量の蒸留水にゆっくりと 286g のチタンイソプロポキシドを添加し、チタニアスラリーを生成した。第 2 の 72cc 分量の蒸留水に 323g の水酸化バリウム粉末を添加し、得られた混合物を 80℃ まで加熱し、水酸化バリウムを溶かした。この混合物を次にチタニアスラリーと合わせて、ポリテトラフルオールエチレンびんに密封した反応混合物を生成した。この方法を繰り返して、4 回

の反応びんを用意し、オープン中に約 80℃ の反応温度で置いた。各びんに対して下表に示すような異なる時間で反応を行った。特定のびんに対して反応終了時に、びんをオープンから取り出し、得られた粉末を実施例 1 で述べた方法を用いて回収した。反応時間を関数とするチタン酸バリウム物質の性質を次表に示す。

	反応時間 (時)			
	4	24	120	336
密度 (g/cc)	5.15	5.44	5.63	5.79
BET 表面積 (m ² /g)	25.8	25.0	19.2	14.4
Ba / Ti モル比 (± 0.5%)	0.996	1.001	1.01	1.02
主粒径 (ミクロン)	0.037	0.052	-	0.097